

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-286260

(43)Date of publication of application : 13.10.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/316

H01L 29/786

H01L 21/336

(21)Application number : 11-087324

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 30.03.1999

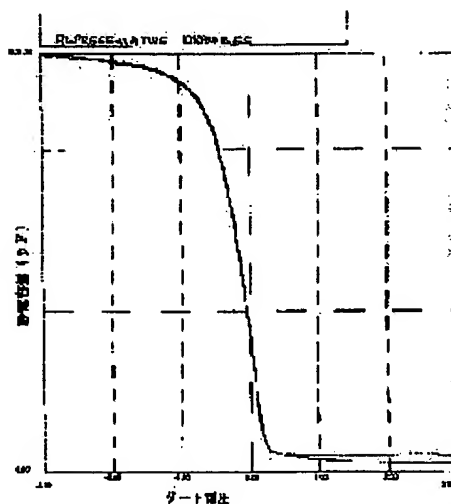
(72)Inventor : RAMESHU KAKAADO
ITO HIROSHI

(54) THIN-FILM TRANSISTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance reliability in a grown silicon oxide by a method, wherein radio frequency power generates plasma containing oxygen atoms and radicals with a mixing gas of a rare gas and an oxidizing gas containing a nitrogen dioxide, and is annexed to form an oxide film with silicon at specified temperatures.

SOLUTION: A rare gas and oxygen are introduced in various ratios in a CVD chamber, into which a silicon substrate to be oxidized, is entered. The ratio of oxygen in the mixing gas is changed from 1 to 15%, and also gas pressures are changed to 100 to 4,000 mTorr. A RF power is changed to 100 to 1,500 W with respect to a total area of 1,000 cm², and the temperatures are changed to 100 to 400° C. A typical C-V curve of an oxide film grown on silicon is substantially ideal, and does not have hysteresis. A compound containing fluorine, for example, HF, NF₃, are added to a mixing gas, so that oxygen radicals are generate at low temperatures in order to form an oxide film, thereby further enhancing oxidizing characteristics. Furthermore, after a SiO₂ film is grown, annealing process such as gas annealing process, or the like can be conducted in order to further improve a breakdown strength characteristic of a film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3736189

[Date of registration] 04.11.2005

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-286260

(P2000-286260A)

(43) 公開日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	S 5 F 0 5 8
29/786		29/78	6 1 7 V 5 F 1 1 0
21/336			6 2 7 G

審査請求 未請求 請求項の数23 O L 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平11-87324

(22) 出願日 平成11年3月30日 (1999. 3. 30)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 ラメシュ カカード

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 伊藤 浩

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100093388

弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

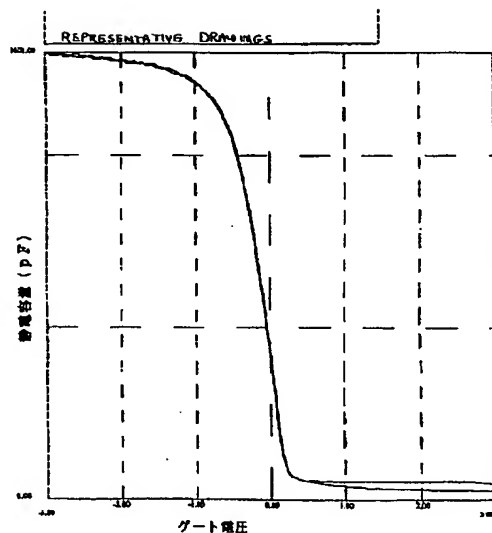
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜トランジスタデバイスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明では、室温から400℃までの温度でシリコン上にSiO₂膜を成長する方法を提供する。

【解決手段】 酸化ガスに合わせて希ガスを加え、またRFパワーを印加することにより酸素原子とラジカルを生じ、低温酸化を可能にした。この方法をTFTおよびMOSFETデバイスを製造するために単結晶シリコン、多結晶シリコン、またはアモルファスシリコンの酸化に適用することが出来る。この方法は、同基板上にアモルファスとポリシリコンTFTを形成するために適用することも出来る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】希ガスと酸化ガスの混合ガスを流出し、酸素原子とラジカルを含むプラズマを発生するためにRF（無線周波）パワーを加え、それにより酸素原子とラジカルがシリコンと反応してSiO₂を形成することを特徴とするSiO₂膜の製造方法。

【請求項2】希ガスと酸化ガスの混合ガスを流出し、酸素原子とラジカルを含むプラズマを発生するためにRF（無線周波）パワーを加え、それにより酸素原子とラジカルがシリコンと反応してSiO₂を形成し、前記SiO₂は続いて400℃以下の炉内アニール、急速熱アニール、またはレーザーアニール処理されてその特性をさらに高めることを特徴とするSiO₂膜の製造方法。

【請求項3】前記アニール処理の環境は水素を含むことを特徴とする請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】前記希ガスがヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン、または複数の希ガスの混合ガスであることを特徴とする請求項1から3に記載の製造方法。

【請求項5】前記酸化ガスが酸素であることを特徴とする請求項1から4に記載の製造方法。

【請求項6】前記酸化ガスがH₂Oであることを特徴とする請求項1から4に記載の製造方法。

【請求項7】前記酸化ガスがN₂Oであることを特徴とする請求項1から4に記載の製造方法。

【請求項8】前記酸化ガスがN₂OとO₂の混合ガス、N₂OとH₂Oの混合ガス、H₂OとO₂の混合ガス、またはO₂とH₂OとN₂Oの混合ガスであることを特徴とする請求項1から4に記載の製造方法。

【請求項9】混合ガス中においての前記酸化ガスの割合が1パーセントから15パーセントまでであることを特徴とする請求項1から8に記載の製造方法。

【請求項10】前記RF（無線周波）密度が0.1W/cm²から1.5W/cm²までであることを特徴とする請求項1から9に記載の製造方法。

【請求項11】前記酸化工程においての温度が室温から400℃までであることを特徴とする請求項1から10に記載の製造方法。

【請求項12】酸化処理中の好ましい温度が100℃から400℃までであることを特徴とする請求項1から10に記載の製造方法。

【請求項13】酸化処理中の圧力が100mトルから4000mトルまでであることを特徴とする請求項1から12に記載の製造方法。

【請求項14】10パーセント以下の窒素を混合ガスに加えることを特徴とする請求項1から13に記載の製造方法。

【請求項15】フッ素を1パーセント以下含む化合物を混合ガスに加えることを特徴とする請求項1から13に記載の製造方法。

【請求項16】10パーセント以下の窒素と、フッ素を1パーセント以下含む化合物とを混合ガスに加えることを特徴とする請求項1から13に記載の製造方法。

【請求項17】酸化される物質が、単結晶シリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、アモルファスシリコン、または水素添加アモルファスシリコンであることを特徴とする請求項1から16に記載の製造方法。

【請求項18】酸化される物質がアモルファスシリコンであり、それが酸化後に炉内アニール、急速熱アニール、またはレーザーアニール処理されて結晶化されることを特徴とする請求項1から16に記載の製造方法。

【請求項19】請求項1から18の方法を用いた金属酸化物半導体電界効果トランジスタデバイスまたは薄膜トランジスタデバイス。

【請求項20】形成されたSiO₂膜が金属酸化物半導体電界効果トランジスタデバイスまたは薄膜トランジスタデバイスのゲート誘電材料、またはそのゲート誘電材料の一部として用いられることを特徴とする請求項1から18に記載の製造方法。

【請求項21】請求項19および20に基づいて形成されたTFTを用いる液晶表示装置。

【請求項22】液晶表示装置がアモルファスシリコンTFTおよび多結晶シリコンTFTを同じ基板上に有するように、請求項19と20に基づいて形成されたTFTを用いる液晶表示装置。

【請求項23】液晶表示装置が微結晶シリコンTFTおよび多結晶シリコンTFTを同じ基板上に有するように、請求項19と20に基づいて形成されたTFTを用いる液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄膜トランジスタデバイスおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アモルファスシリコン薄膜トランジスタ（TFT）は、液晶表示装置（LCD）中の素子を切り替えるものとして用いられている。TFTの特性を決定する主な面として、半導体とゲート絶縁層の間の界面の質がある。アモルファスシリコンTFTの場合、SiO₂はアモルファスシリコンに対して質の悪い界面を形成するので、窒化ケイ素はゲート絶縁層として用いられる。また、窒化ケイ素アモルファスシリコンの場合には、窒化ケイ素をアモルファスシリコン上に蒸着したものと比べて窒化ケイ素上にアモルファスシリコンを蒸着したものの方が界面の質は高い。このため、アモルファスシリコンTFTの場合には、ボトムゲート構造が好ましい。しかしながら、自己整合性TFTの製造にはトップゲート構造がより好ましい。

【0003】半導体シリコンの酸化で得たSiO₂膜は、蒸着絶縁膜で形成されたものと比べて質が一層高い

界面を形成する。よって、アモルファスシリコンについては、半導体シリコン層の酸化で SiO_2 を形成するのが好ましい。また、これはトップゲート構造の形成を可能にする。ポリシリコンTFTにおいてもトップゲート構造が普段使われるので、同基板上にピクセルTFT（アモルファスシリコンTFT）とポリシリコンTFTを形成することが可能になる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、アモルファスシリコンTFTの場合、最高許容温度は大抵 400°C である、というのはそれ以上の温度では半導体アモルファス層の質が劣化するからである。よって、 400°C 以下の温度でシリコンを酸化し、良い界面特性を得ることが好ましい。しかし、従来の熱酸化工程は約 1000°C の温度を要する、というのは熱酸化工程に普段使われている酸化分子または H_2O が実用率で酸化物を成長するためにはそのような高温を必要としているからである。その反面、酸素原子または酸素ラジカルはシリコンと容易に反応し、 SiO_2 層を形成する。よって、低温で SiO_2 膜を形成する重要なステップは、そのような低温で酸素原子または酸素ラジカルを生じることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために、請求項1の発明は、希ガスと酸化ガスの混合ガスを流出し、酸素原子とラジカルを含むプラズマを発生するためにRF（無線周波）パワーを加え、それにより酸素原子とラジカルがシリコンと反応して SiO_2 を形成することを特徴とする。

【0006】また、請求項2の発明は、希ガスと酸化ガスの混合ガスを流出し、酸素原子とラジカルを含むプラズマを発生するためにRF（無線周波）パワーを加え、それにより酸素原子とラジカルがシリコンと反応して SiO_2 を形成し、前記 SiO_2 は続いて 400°C 以下の炉内アニール、急速熱アニール、またはレーザーアニール処理されてその特性をさらに高めることを特徴とする。

【0007】更に、請求項3の発明は、前記請求項2の発明において、前記アニール処理の環境は水素を含むことを特徴とする。

【0008】また、請求項4の発明は、前記請求項1から請求項3の発明において、前記希ガスがヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン、または複数の希ガスの混合ガスであることを特徴とする。

【0009】更に、請求項5の発明は、前記請求項1から前記請求項4の発明において、前記酸化ガスが酸素であることを特徴とする。

【0010】また、請求項6の発明は、前記請求項1から前記請求項4の発明において、前記酸化ガスが H_2O であることを特徴とする。

【0011】更に、請求項7の発明は、前記請求項1か

ら前記請求項4の発明において、前記酸化ガスが N_2O であることを特徴とする。

【0012】また、請求項8の発明は、前記請求項1から前記請求項4の発明において、前記酸化ガスが N_2O と O_2 の混合ガス、 N_2O と H_2O の混合ガス、 H_2O と O_2 の混合ガス、または O_2 と H_2O と N_2O の混合ガスであることを特徴とする。

【0013】更に、請求項9の発明は、前記請求項1から前記請求項8の発明において、混合ガス中においての前記酸化ガスの割合が1パーセントから15パーセントまでであることを特徴とする。

【0014】また、請求項10の発明は、前記請求項1から前記請求項9の発明において、前記RF（無線周波）密度が $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ から $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ までであることを特徴とする。

【0015】更に、請求項11の発明は、前記請求項1から前記請求項10の発明において、前記酸化工程においての温度が室温から 400°C までであることを特徴とする。

【0016】また、請求項12の発明は、前記請求項1から前記請求項10の発明において、酸化処理中の好ましい温度が 100°C から 400°C までであることを特徴とする。

【0017】更に、請求項13の発明は、前記請求項1から前記請求項12の発明において、酸化処理中の圧力が 100mトル から 4000mトル までであることを特徴とする。

【0018】また、請求項14の発明は、前記請求項1から前記請求項13の発明において、10パーセント以下の窒素を混合ガスに加えることを特徴とする。

【0019】更に、請求項15の発明は、前記請求項1から前記請求項13の発明において、フッ素を1パーセント以下含む化合物を混合ガスに加えることを特徴とする。

【0020】また、請求項16の発明は、前記請求項1から前記請求項13の発明において、10パーセント以下の窒素と、フッ素を1パーセント以下含む化合物とを混合ガスに加えることを特徴とする。

【0021】更に、請求項17の発明は、前記請求項1から前記請求項16の発明において、酸化される物質が、単結晶シリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、アモルファスシリコン、または水素添加アモルファスシリコンであることを特徴とする。

【0022】また、請求項18の発明は、前記請求項1から前記請求項16の発明において、酸化される物質がアモルファスシリコンであり、それが酸化後に炉内アニール、急速熱アニール、またはレーザーアニール処理されて結晶化されることを特徴とする。

【0023】更に、請求項19の発明は、前記請求項1から前記請求項18の発明を用いた金属酸化半導体電

界効果トランジスタデバイスまたは薄膜トランジスタデバイスであることを特徴とする。

【0024】また、請求項20の発明は、前記請求項1から前記請求項18の発明において、形成された SiO_2 膜が金属酸化物半導体電界効果トランジスタデバイスまたは薄膜トランジスタデバイスのゲート誘電材料、またはそのゲート誘電材料の一部として用いられることを特徴とする。

【0025】更に、請求項21の発明は、前記請求項19および前記請求項20に基づいて形成されたTFTを用いる液晶表示装置であることを特徴とする。

【0026】また、請求項22の発明は、前記請求項19および前記請求項20の発明において、液晶表示装置がアモルファスシリコンTFTおよび多結晶シリコンTFTを同じ基板上に有するように、形成されたTFTを用いる液晶表示装置であることを特徴とする。

【0027】更に、請求項23の発明は、液晶表示装置が微結晶シリコンTFTおよび多結晶シリコンTFTを同じ基板上に有するように、請求項19と20に基づいて形成されたTFTを用いる液晶表示装置であることを特徴とする。

【0028】上記の手段によれば、酸素原子および酸素ラジカルを発生するために、酸素と希ガス（例えば、 He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe ）との混合ガスを使った。その希ガスは、RF（無線周波）バイアスを加えることにより高エネルギー準位状態に容易に励起できる。この希ガスの励起状態と基底状態とのエネルギー準位の相違は、酸素原子と酸素分子とのエネルギー準位の相違よりも大きい。例えば、ヘリウムの励起状態レベルは、その基底状態レベルよりも19.8 eV高い。アルゴンの場合では、この値が11.6 eVである。酸素分子から原子状態に変化するために必要なエネルギーは、軌道レベルでの配置に従い7 eVから11.6 eVまでと多様である。よって、励起した希ガス分子がそのエネルギーを酸素分子に放出すると、酸素原子およびラジカルを発生することが出来る。

【0029】

【発明の実施の形態】次に、本発明に係る絶縁膜の形成方法の実施形態について説明する。

【0030】上記概念に基づいて、以下に示す方法でシリコンの酸化を行なった。酸化させるシリコン基板を入れた化学蒸着（CVD）室に希ガスおよび酸素をあらゆる割合で導入した。その混合ガス中の酸素の割合を1%から15%に変化させた。ガス全圧力を100 mトルから4000 mトルに変化させた。RF（無線周波）パワーを1000 cm^2 の総面積に対して100 Wから1500 Wに変化させた。温度を100°Cから400°Cに変化させた。実験中には100～400°Cの温度範囲を利用したが、ある特定の範囲よりも高いまたは低い温度を利用することが出来る。この方法により、約一時間の酸

化で約100オングストロームの厚さの SiO_2 膜を形成することが出来た。

【0031】図1は、上記の条件に基づいてシリコン上に成長させた酸化膜の典型的なC-V曲線を示す。そのC-V曲線はほぼ理想的であり、ヒステリシスがない。図2は、本方法で SiO_2 膜を成長した後、中央ギャップ付近の界面密度を示している。その界面密度の平均値は、ほぼ $6 \times 10^{11} / \text{cm}^2 - \text{eV}$ である。実験により1000°Cでシリコン膜を熱酸化することにより形成した SiO_2 膜については、界面密度がほぼ $2 \times 10^{11} / \text{cm}^2 - \text{eV}$ であり、それは本発明の方法で形成した膜とかなり近いものである。水銀電極を用いて測定した本発明の方法で形成した膜の破壊強度は、15 MV/cm以上であり、それはまた熱酸化したものと同様している。図3は、本発明の方法で形成した膜のESCA特性を示している。 SiO_2 ピークと（基板の） Si ピークだけがみられる。よって、これらの結果は、高い温度での熱酸化により形成した膜に匹敵する特性を有する SiO_2 膜を400°Cまたはそれ以下の温度で形成することが出来ることを示している。

【0032】上記の方法では、酸素が酸化剤として用いられているが、例えば N_2O 、 H_2O 、または各種酸化剤の混合物など他の酸化剤を用いることも出来る。

【0033】

【発明の効果】本発明の形成方法は酸化剤や希ガスと共に窒素を加えることにより改善され、成長させた酸化ケイ素の信頼度を上げる。

【0034】本発明の形成方法はまたフッ素を含む化合物（例えば、 HF 、 NF_3 など）を混合ガスに加えることにより改善され、酸化特性を一層高める。

【0035】また、 SiO_2 膜を成長した後、膜の特性をさらに改善するためにガスアニール処理などアニール処理を行なうことも出来る。

【0036】この酸化概念は、MOSFET（金属酸化物半導体電界効果トランジスタ）またはTFTに用いられる単結晶シリコン、多結晶シリコン、微結晶シリコン、アモルファスシリコン、または水素添加アモルファスシリコンに適用することが出来る。この概念は、また同じ基板上にアモルファスシリコンおよびポリシリコンTFTを形成するために適用することも出来る。

【0037】ポリシリコン SiO_2 と微結晶 SiO_2 システムの場合では、二通りの方法を取ることが出来る。

【0038】（1）蒸着された多結晶または微結晶シリコン膜、または炉中アニール、急速アニールまたはレーザーアニールで結晶化されたアモルファスシリコン膜で始まり、それから上記の方法で酸化する。

【0039】（2）アモルファスシリコンで始まり、それを上記の方法で酸化し、それから炉中アニール、急速アニールまたはレーザーアニールで結晶化する。

【図面の簡単な説明】

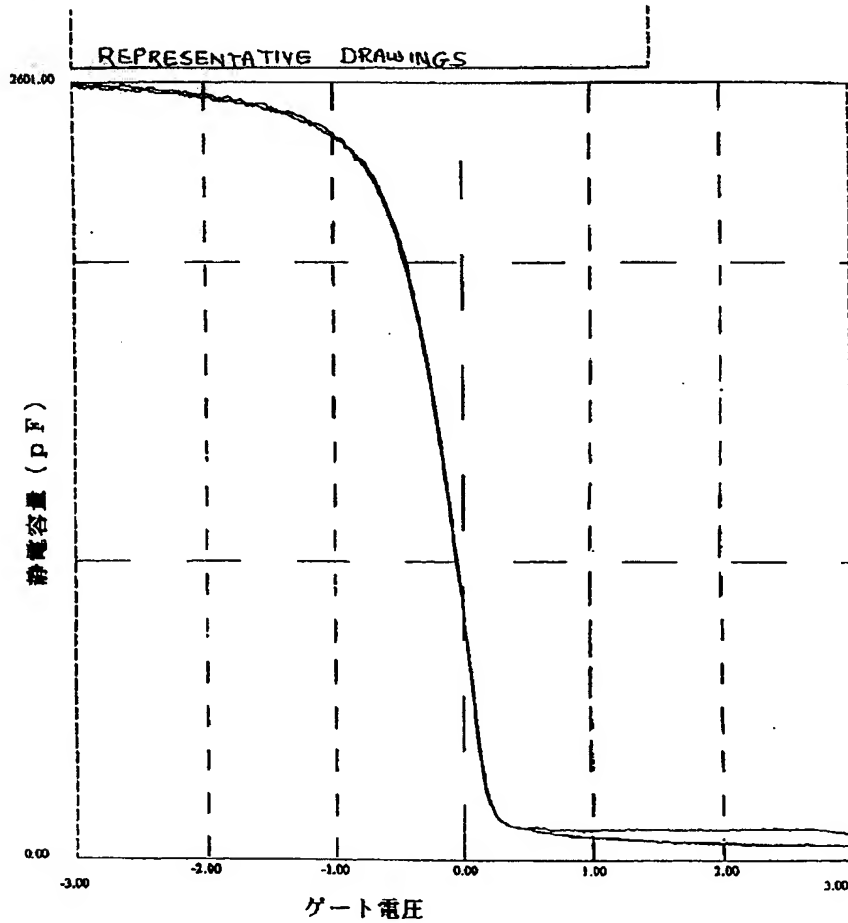
【図1】 本発明の製造方法で成長させた SiO_2 膜の典型的C-V曲線である。

【図2】 本発明の製造方法で SiO_2 膜を成長させた後のシリコンギャップエネルギーに対する界面密度(DI

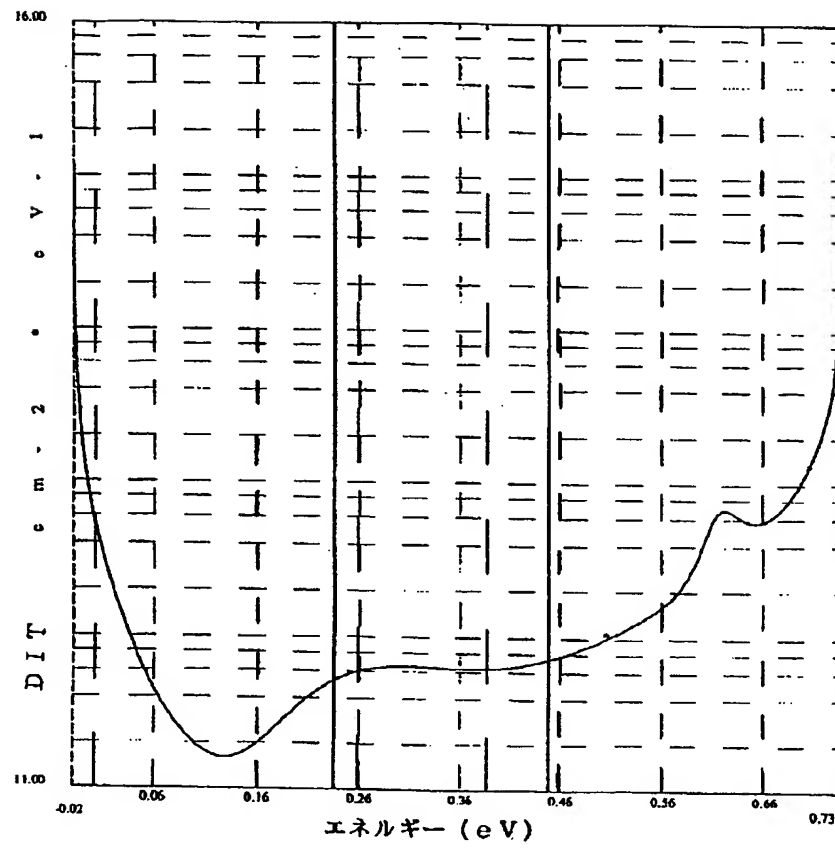
T)である。

【図3】 本発明の製造方法で成長させた SiO_2 膜のESCA(化学分析用電子分光法)特性である。

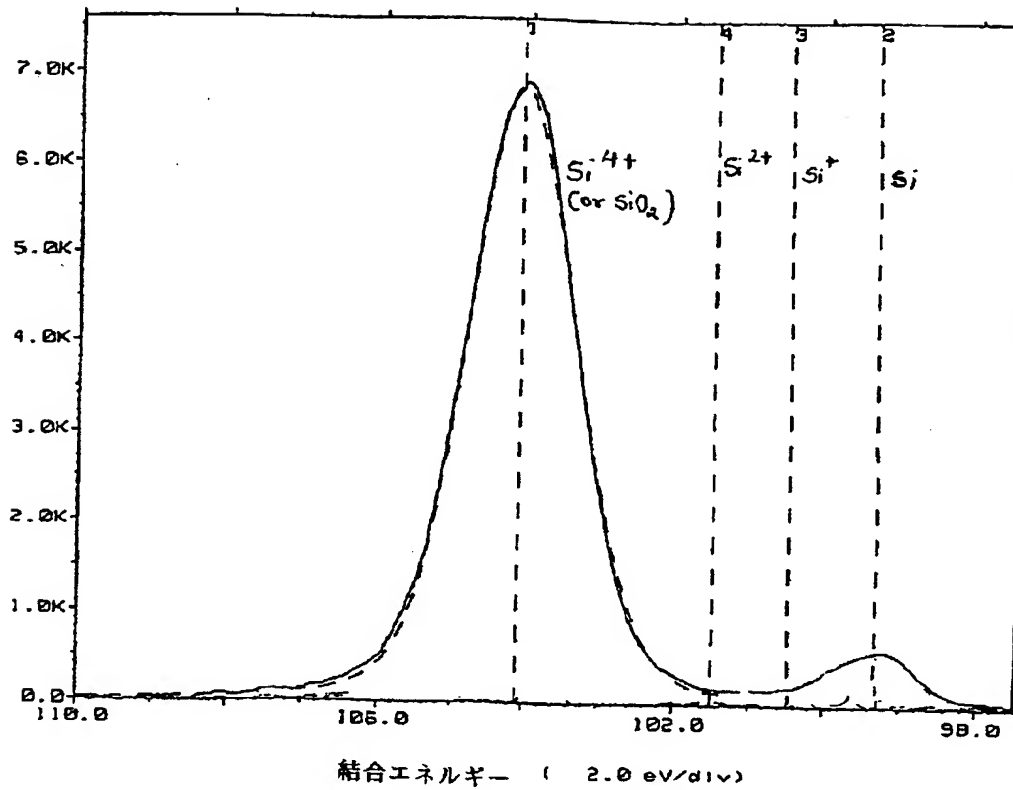
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F058 BA01 BB04 BB07 BC02 BF29
 BF54 BF58 BF59 BF60 BF73
 BH20 BJ01
 5F110 FF02 FF23 GG02 GG13 PP01
 PP03 PP13 QQ09

【外国語明細書】

1. Title of Invention

THIN FILM TRANSISTOR DEVICE AND FABRICATION METHOD OF THE SAME

2. Claims

(1) A process of making SiO₂ film by flowing a mixture of noble gas(es) and oxidizing gas(es) and applying RF power to create plasma containing oxygen atoms and radicals, which then react with silicon to form SiO₂

(2) A process of making SiO₂ film by flowing a mixture of noble gas(es) and oxidizing gas(es) and applying RF power to create plasma containing oxygen atoms and radicals, which then react with silicon to form SiO₂; the SiO₂ film subsequently annealed in furnace below 400°C or rapid thermal annealed or laser annealed to further improve its properties.

(3) Process of claim 2 wherein said the annealing ambient contains hydrogen.

(4) The process of claims 1 to 3 wherein said the noble gas is either helium, argon, neon, krypton or xenon or a combination of multiple noble gases.

(5) The process of claims 1 to 4 wherein said the oxidizing gas is oxygen.

(6) The process of claims 1 to 4 wherein said the oxidizing gas is H₂O

(7) The process of claims 1 to 4 wherein said the oxidizing gas is N₂O.

(8) The process of claims 1 to 4 wherein said, the oxidizing gas is a mixture of N₂O and O₂, or a mixture of N₂O and H₂O or a mixture of H₂O and O₂ or a mixture of O₂, H₂O and N₂O.

(9) The process of claims 1 to 8 wherein said the percentage of oxidizing

zing gas in the total gas mixture is between 1 and 15 percent.

(10) The process of claims 1 to 9 wherein said, the RF power density is between 0.1 to 1.5 W/cm².

(11) The process of claims 1 to 10 wherein said the temperature during the oxidation process is between room temperature and 400 °C.

(12) The process of claims 1 to 10 wherein said, the desirable temperature during oxidation is between 100 and 400 °C.

(13) The process of claims 1 to 12 wherein said, the pressure during oxidation is between 100 and 4000 mtorr.

(14) The process of claims 1 to 13 wherein said, less than 10 percent nitrogen is added to the gas mixture.

(15) The process of claims 1 to 13 wherein said, less than 1 percent fluorine containing compound is added to the gas mixture.

(16) The process of claims 1 to 13 wherein said, less than 10 percent of nitrogen and less than 1 percent of fluorine containing compound are added to the gas mixture.

(17) The process of claims 1 to 16 wherein said the material being oxidized is single crystal silicon, or polycrystalline silicon, or microcrystalline silicon, or amorphous silicon or hydrogenated amorphous silicon.

(18) The process of claims 1 to 16 wherein said the material being oxidized is amorphous silicon; which is crystallized after oxidation by furnace annealing, rapid thermal annealing or laser annealing.

(19) A metal oxide semiconductor field effect transistor device or a thin film transistor device incorporating the process of claims 1 to 18

(20) The process of claims 1 to 18 wherein said the SiO₂ film produced is used as gate dielectric material or a part of the gate dielectric material of a metal oxide semiconductor field effect transistor device

or a thin film transistor device.

(21) An LCD device fabricated using TFTs fabricated according to claims 19 and 20.

(22) An LCD device fabricated using TFTs fabricated according to claims 19 and 20 such that LCD device contains amorphous silicon TFTs and polycrystalline silicon TFTs on the same substrate.

(23) An LCD device fabricated using TFTs fabricated according to claims 19 and 20 such that LCD device contains microcrystalline silicon TFTs and polycrystalline silicon TFTs on the same substrate.

3. Detailed Description of Invention

The amorphous silicon thin film transistors (TFTs) are used as switching elements in liquid crystal displays (LCDs). One of the major areas which determine TFT performance is the quality of interface between semiconductor and the gate insulator layer. In the case of amorphous silicon TFTs, silicon nitride is used as the gate insulator layer as SiO₂ forms a poorer interface with amorphous silicon. Additionally, for the silicon nitride-amorphous silicon case, the interface quality is better for the case when amorphous silicon is deposited over silicon nitride compared to the case when silicon nitride is deposited over amorphous silicon. Because of this, bottom-gate structure is preferred for the case of amorphous silicon TFTs. However, the top-gate structure is better suited for fabrication of self-aligned TFTs.

The SiO₂ films obtained by oxidation of semiconductor silicon gives better quality interface compared to that formed by deposited insulating films. Thus it would be preferable to for amorphous silicon to have SiO₂ formed by oxidation of semiconductor silicon layer. Additionally, this would allow formation of a top-gate structure. Since for polysilicon TFTs also, top gate structure is generally used, this would make it possible to form pixel TFTs (amorphous silicon TFTs) and polysilicon TFTs

(driver TFTs) on the same substrate.

Usually the maximum allowable temperature for the case of amorphous silicon TFTs is 400°C, as the quality of semiconducting amorphous layer will deteriorate at higher temperatures. Thus it would be desirable to oxidize silicon at temperature below 400°C with good interface properties. However, the traditional thermal oxidation process requires temperature of the order of 1000°C as molecular oxygen or H₂O usually used in thermal oxidation process require such high temperature to grow oxide with practical rates. On the other hand, the atomic oxygen or oxygen radicals readily react with silicon to form SiO₂ layer. Thus an important step in growing SiO₂ films at low temperature would be to create atomic oxygen or oxygen radicals at such a temperature.

In order to create atomic oxygen and oxygen radicals, we used a gas mixture of oxygen and noble gas (such as He, Ne, Ar, Kr, Xe). The noble gases can be easily excited to higher energy states by applying a RF (radio frequency) bias. The energy level differences between the excited states and the ground states of these noble gases are higher than the energy level difference between the atomic oxygen and molecular oxygen. For example, the excited state level for helium is 19.8 eV higher than its ground state. For argon this value is 11.6 eV. The energy required to change oxygen molecules into its atomic state varies from 7 eV to 11.6 eV depending upon the orbital level configuration. Thus if the excited noble gas molecule give up their energy to an oxygen molecule, it is possible to create oxygen atoms and radicals.

Based on the above principle, we carried out the oxidation of silicon in the following manner. We introduced noble gas and oxygen in various proportions in a CVD chamber containing silicon substrate to be oxidized. The percent of oxygen in the gas mixture varied from 1 to 15 %. The total gas pressure was varied from 100 mtorr to 4000 mtorr. The RF p

over values were varied from 100 to 1500 W over a total area of 1000 cm² .. The temperature was varied from 100 to 400 °C. Though we used a temperature range of 100-400 °C during our experiments, temperatures higher or lower than the specified range can be used. By using this process we were able to get about one hundred angstroms thick SiO₂ films in about an hour of oxidation.

Figure 1 shows the typical C-V curve of a oxide film grown on silicon based on above conditions. The C-V curve is close to the ideal case and has no hysteresis. Figure 2 shows the density of interface state near mid-gap after growing the SiO₂ film by this method. The mean value for the density of interface state is close to 6E11/cm²-eV. For SiO₂ film fabricated by thermally oxidizing the silicon film at 1000 °C in our lab, the density interface state is close to 2E11/cm²-eV, which is quite close to the films we obtained by the disclosed process. The breakdown strength measured using mercury electrode for the films produced using the disclosed method is over 15 MV/cm, which is again close to the thermally oxidized case. Figure 3 shows the ESCA characterization results for the films fabricated by the disclosed process. We see only the SiO₂ peak and Si peak (from the substrate). Thus these results show that we are able to get SiO₂ films at temperature 400 °C or below with properties comparable to those obtained using thermal oxidation at much higher temperatures.

In the above process, oxygen is used as oxidizing agent. however other oxidizing agent such as N₂O or H₂O or a mixture of various oxidizing agents can be used.

The disclosed process can be further refined to add nitrogen along with oxidizing agent(s) and noble gas(es) to improve the reliability of the grown silicon dioxide.

The process can be also refined by adding small percentage of fluor

ine-containing-compounds (such as HF , NF_3 etc.) to the gas mixture to further improve the oxide quality.

Additionally, after growing the SiO_2 films, they can be subjected to annealing such as forming gas annealing to further improve the quality of films.

This oxidation principle can be applied to oxidize single crystal silicon, polycrystalline silicon, microcrystalline silicon, amorphous silicon or hydrogenated amorphous silicon for MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor) or TFT applications. The principle can be further applied to form amorphous silicon and polysilicon TFTs on the same substrate.

For the case of polysilicon- SiO_2 and microcrystalline silicon- SiO_2 systems, the process can be performed in two ways;

1. (a) start with a polycrystalline or microcrystalline silicon film formed during deposition or start with a amorphous silicon film crystallized by furnace annealing, rapid thermal annealing or laser annealing, (b) followed by oxidation by the process disclosed here.

2. (a) start with amorphous silicon and oxidize it by the process disclosed here, (b) followed by crystallization by furnace annealing, rapid thermal annealing or laser annealing.

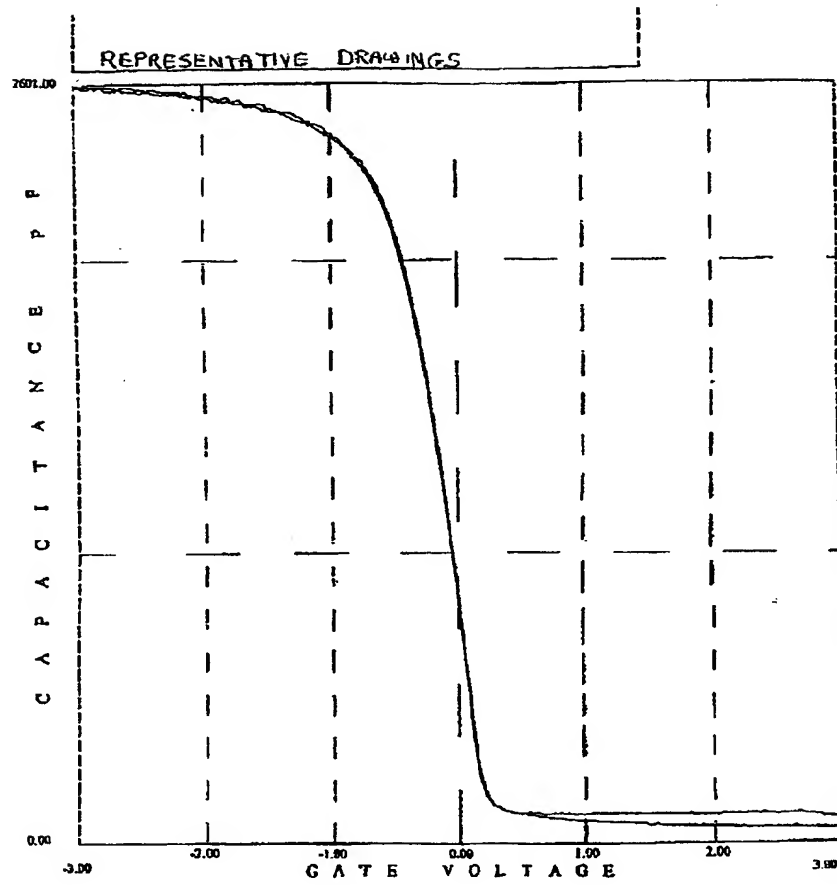
4. Brief Description of Drawings

Figure 1. Typical C-V curve for the SiO_2 film grown using the disclosed method

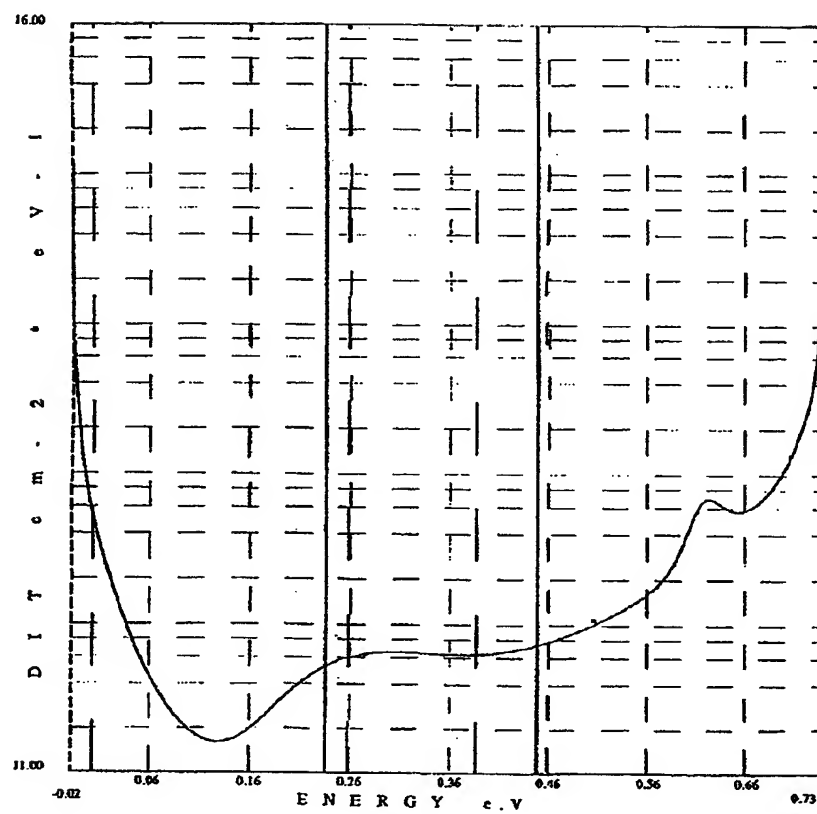
Figure 2. The density of interface (DIT) value as a function of silicon gap energy after growing the SiO_2 film using the disclosed method..

Figure 3. ESCA (Electron Spectroscopy for chemical analysis) characterization of the SiO_2 films grown using the disclosed method.

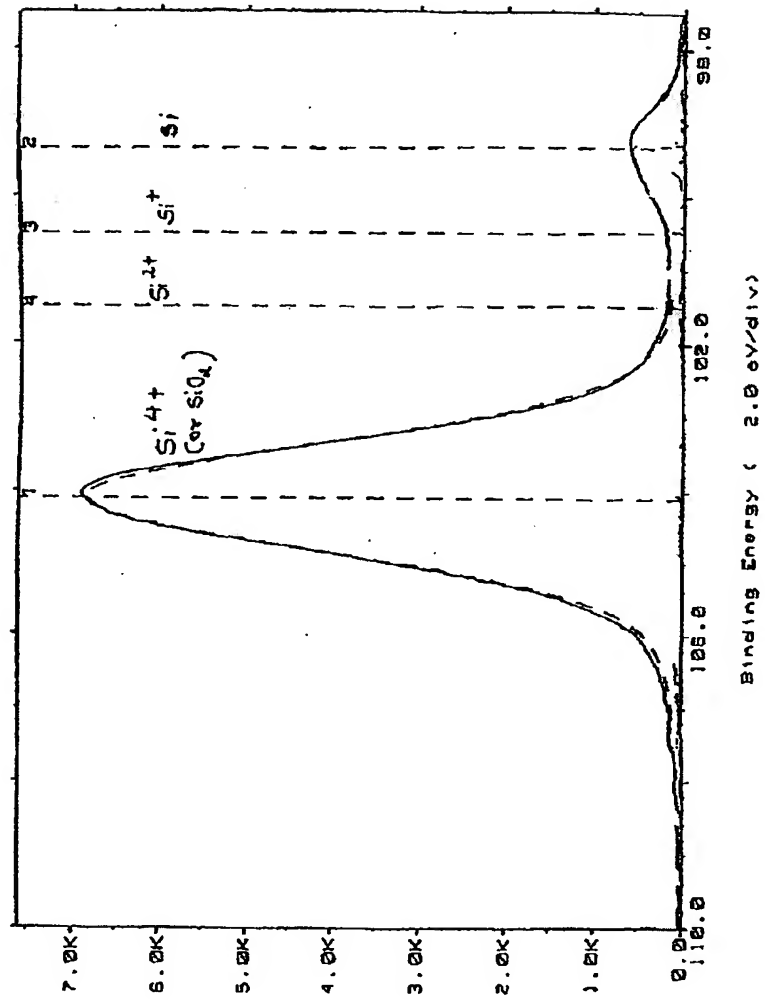
【図1】



【図2】



【図3】



1. Abstract

In this disclosure, we present a process for growing a SiO₂ film over silicon at temperatures from room temperature to 400 °C. The lower temperature oxidation was made possible by creation of oxygen atoms and radicals by adding noble gas(es) along with oxidizing gas(es) and applying RF power. The process can be applied to oxidation of single crystal silicon, polycrystalline silicon or amorphous silicon to form TFTs and MOSFET devices. The process can be further applied to form amorphous and polysilicon TFTs on the same substrate.

2. Representative Drawing

Figure 1.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.